

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-303978

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 31/0248

H01L 31/0264

(21)Application number : 2002-106809

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2002

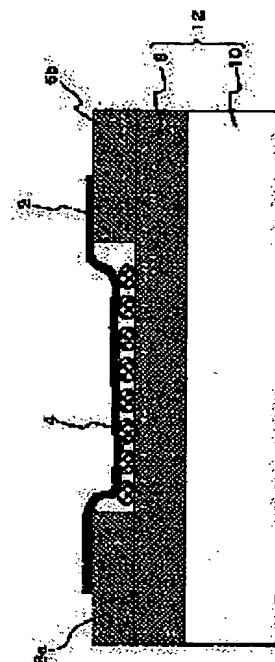
(72)Inventor : WATANABE HIROYUKI  
ANAZAWA KAZUNORI  
MANABE TSUTOMU  
SHIMIZU MASAOKI

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric conversion element and a photoelectric transducer for directly converting a communication band high-speed optical pulse signal into a high frequency or electromagnetic wave signal.

**SOLUTION:** This photoelectric conversion element is provided with a substrate 12 and a light-receiving body 2 disposed on the surface of the substrate 12 for receiving and converting a high-speed optical pulse signal into high frequency, wherein the photoreceiving body 2 is constituted of at least a carbon nanotube, and this photoelectric transducer is provided with the photoelectric conversion element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-303978  
(P2003-303978A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/0248  
31/0264

識別記号

F I

H 0 1 L 31/08

テームト\* (参考)

H 5 F 0 8 8  
L

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-106809 (P2002-106809)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 渡邊 浩之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 穴澤 一則

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74) 代理人 100087343

弁理士 中村 智廣 (外4名)

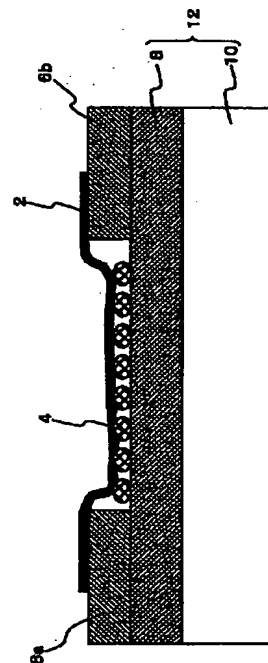
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電変換装置

(57) 【要約】

【課題】 通信帯の高速光パルス信号を高周波もしくは電磁波の信号に直接変換する光電変換素子および光電変換装置を提供すること。

【解決手段】 基板12と、基板12の表面に設けられ、高速光パルス信号を受光して高周波に変換する受光体2と、を備え、受光体2が、少なくともカーボンナノチューブからなることを特徴とする光電変換素子、およびそれを有する光電変換装置である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板の表面に設けられ、高速光パルス信号を受光して高周波に変換する受光体と、を備え、

前記受光体が、少なくともカーボンナノチューブからなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記カーボンナノチューブの両端ないしその周辺にそれぞれ接続される一対の電極を備えることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記カーボンナノチューブと電気的に接触した状態で、前記受光体としてさらに半導体微粒子が配置されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記基板の表面であって、前記一対の電極の間に、前記カーボンナノチューブと電気的に接触した状態で、前記受光体としてさらに半導体微粒子が配置されてなることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記半導体微粒子が、InAs、GaAs、InP、InSb、GaN、InN、およびGaNからなる群より選ばれるいずれか1の半導体微粒子を含むことを特徴とする請求項3または4に記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記カーボンナノチューブが、複数本であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記カーボンナノチューブが、多層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項8】 前記カーボンナノチューブの直径が、0.3nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記カーボンナノチューブの長さが、0.1μm以上100μm以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項10】 前記一対の電極がそれぞれ、Au、Pt、Ag、Cu、Ta、Nb、Tiからなる群より選ばれるいずれか1の材料を含むことを特徴とする請求項2～9のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項11】 前記一対の電極の間隔が、1nm以上100μm以下であることを特徴とする請求項2～10のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項12】 前記カーボンナノチューブと、それが接続する電極との間の接続抵抗値が、10MΩ以下であることを特徴とする請求項2～11のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項13】 前記基板が、その少なくとも前記カーボンナノチューブが配される部位に、分散除去層が形成されてなることを特徴とする請求項1～12のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項14】 前記分散除去層が、半導体超格子層からなることを特徴とする請求項13に記載の光電変換素子。

【請求項15】 前記半導体超格子層が、Ga、As、InおよびPよりなる群から選ばれる2以上の元素からなることを特徴とする請求項14に記載の光電変換素子。

【請求項16】 前記カーボンナノチューブの少なくとも一部が、保護層により覆われていることを特徴とする請求項1～15のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項17】 前記保護層が、誘電体であることを特徴とする請求項16に記載の光電変換素子。

【請求項18】 変換対象となる高速光パルスの周波数が、1MHz以上10THz以下であることを特徴とする請求項1～17のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項19】 変換対象となる高速光パルスの波長が、1μm以上2μm以下であることを特徴とする請求項1～18のいずれか1に記載の光電変換素子。

【請求項20】 請求項1～19のいずれか1に記載の光電変換素子を有し、該光電変換素子により変換された高周波を電気信号に変換する高周波検出器を備えることを特徴とする光電変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光信号処理、光通信、高周波信号処理、あるいは高周波信号通信において、高速光パルスを高周波もしくは電磁波に変換する光電変換素子および光電変換装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、通信分野では、基幹通信網はもとより、各ユーザーまでの通信網までが光通信に替わろうとしている。しかし、携帯端末や携帯電話に代表される通信端末では、高周波通信が今後も重要となり、通信網全体は、光通信網と高周波通信網が混在する形態を取らざるを得ない。

【0003】現在、光通信および高周波通信では、これらの信号が一度電気信号に変換されて、増幅やスイッチングが行われている。高速の光変調器やレーザーの光変調技術も存在する。また、半導体や酸化物超伝導体にフェムト秒の高速パルス光を照射し、波長がTHz程度の電磁波を発生させる技術もある。

【0004】半導体や酸化物超伝導体によるTHz電磁波の発生は、100GHz以上の高速領域では有望である。阪井らの報告によれば、低温成長のGaAs薄膜光スイッチでは、キャリアの寿命が1ps以下で、有望な光スイッチである。

【0005】一般に、半導体の多くは、バイアス電圧を印加した場合、表面近傍のエネルギバンドが曲がった状態にあり、空乏層を形成し、表面電場が生じる。この表面電場が生じている半導体表面にフェムト秒レーザー

パルス照射すると、レーザー光により誘起された電子と正孔とが、半導体表面の電場で加速されることによりサージ電流が流れ、双極子放射によりTHz電磁波が発生する。電磁波の電場成分は、サージ電流の時間微分に比例し、半導体表面の分極率の2回時間微分に比例する。バンドギャップの広いInPやGaAsでは、誘起される表面電場が大きく、さらに、表面付近での二次の非線形光学効果による入射光パルスの光整流によるTHzパルス波も同時に放射される。

【0006】一方、バンドギャップの狭いInSbやInAsなどでは、誘起される表面電場は小さくなく、フォトデンバー効果と呼ばれる光パルスで表面を励起した時に生じる電子と正孔の拡散速度の差によって表面電流が流れ、THzパルス波を生じるとともに、光整流効果によるTHzパルス波の放射も起きる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、光変調器やレーザーの光変調技術は、いずれも、数十GHz程度の速度が上限で、数百GHz帯や数THzといった高速応答はできない。また、半導体光スイッチは、入射波長が800nm近傍の光パルスしか使用できず、実際の通信帯である波長が1.5μm程度の光については適用できない。したがって本発明の目的は、通信帯の高速光パルス信号を高周波もしくは電磁波の信号に直接変換する光電変換素子および光電変換装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明の光電変換素子は、基板と、該基板の表面に設けられ、高速光パルス信号を受光して高周波に変換する受光体と、を備え、前記受光体が、少なくともカーボンナノチューブからなることを特徴とする。

【0009】本発明の光電変換素子によれば、前記カーボンナノチューブに対して、例えば波長1μm以上2μm以下の光パルスからなる光信号を照射すると、高周波もしくは電磁波に変換されて放出される。また、本発明の光電変換素子によれば、1MHz以上程度は勿論のこと、10THzもの高周波の光信号に対しても高速応答し得るものとなる。

【0010】より具体的には、前記カーボンナノチューブの両端ないしその周辺にそれぞれ接続される一対の電極を備えていれば、当該電極間に高周波もしくは電磁波が生成し、一方、電極が接続されていない、あるいは電極が電気回路に組み込まれていない状態であれば、高速光パルス信号から変換された高周波もしくは電磁波がさらに空气中に放出される。この原理については、明らかではないが、バンドギャップが狭く、移動度の高いInAsが微粒子となることで、光に対する応答速度が向上し、高速光パルスに応じた電磁波を放出するものと推定される。さらにカーボンナノチューブが効率良く電磁波

を吸収することで、高速光パルス信号の電気光変換が実現されるものと推定される。

【0011】高速光パルスから高周波もしくは電磁波への変換効率（以下、「光電変換効率」と称する。）をより向上させるには、前記カーボンナノチューブと電気的に接触した状態で、前記受光体としてさらに半導体微粒子を配置することが好ましく、その位置としては、前記基板の表面であって、前記一対の電極の間とすることが好ましい。当該半導体微粒子としては、InAs、GaAs、InP、InSb、GaN、InN、およびGaInNからなる群より選ばれうるいずれか1の半導体微粒子を含むことが好ましい。

【0012】前記カーボンナノチューブは、1本であってもよいが、複数本であることが光電変換効率の観点からは好ましい。当該カーボンナノチューブとしては、多層カーボンナノチューブであることが好ましい。多層カーボンナノチューブとすることで、ハンドリングが容易になり、製造効率が向上するのに加え、各層が並列的な電気伝送路として機能するため、高速光パルスの変換効率が向上する。

【0013】前記カーボンナノチューブとしては、その直径が、0.3nm以上100nm以下であることが好ましく、その長さが、0.1μm以上100μm以下であることが好ましい。また、前記電極としては、Au、Pt、Ag、Cu、Ta、Nb、Tiからなる群より選ばれうるいずれか1の材料を含むことが望ましい。前記一対の電極の間隙としては、1nm以上100μm以下であることが好ましい。前記カーボンナノチューブと、それが接続する電極との間の接続抵抗値としては、10MΩ以下であることが好ましい。

【0014】前記基板が、その少なくとも前記カーボンナノチューブが配される部位に、分散除去層が形成されてなることが好ましく、当該分散除去層としては、半導体超格子層とすることが好ましく、Ga、As、InおよびPよりなる群から選ばれうる2以上の元素からなる半導体超格子層からなることが好ましい。

【0015】前記カーボンナノチューブの少なくとも一部は、保護層により覆われていることが好ましい。この保護層は、誘電体であることが好ましい。本発明の光電変換素子は、周波数として1MHz以上10THz以下の高速光パルスを、また、波長として1μm以上2μm以下の高速光パルスを、高周波の電磁波に変換することができる。

【0016】一方、本発明の光電変換装置は、上記本発明の光電変換素子を有し、該光電変換素子により変換された高周波を電気信号に変換する高周波検出器を備えることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の詳細を好ましい実施の形態を挙げて詳細に説明する。

<本発明の概要>図1および図2に、本発明の光電変換素子の態様を、カーボンナノチューブ1本のみ用いた例で、模式断面図にて示す。図1に示される光電変換素子は、高速光パルスを高周波に変換するものとして用いられる。一方、図2に示される光電変換素子は、高速光パルスを電磁波に変換するものとして用いられる。

【0018】図1において、2はカーボンナノチューブであり、支持板10に分散除去層8が形成された基板12の、分散除去層8が形成された側の表面に設けられた一対の電極6aおよび6bに橋渡しされた状態で配置される。また、4は半導体微粒子であり、基板12の分散除去層8が形成された側の表面であって、一対の電極6aおよび6bの間に、カーボンナノチューブ2と電氣的に接触した状態で配置されている。

【0019】一方、図2に示される光電変換素子は、図1に示される光電変換素子から、一対の電極6aおよび6bを除いた構成となっており、相互に電氣的に接触した状態のカーボンナノチューブ2と半導体微粒子4とが、支持板10に形成された分散除去層8の表面に配置されている。

【0020】カーボンナノチューブ2は、外気から遮断する目的、および／または、物理的に保護する目的で形成される、保護層により覆われていることも好ましい態様である。以下、本発明の各構成要素について詳述する。

【0021】(カーボンナノチューブ) 一般にカーボンナノチューブとは、炭素の六角網目のグラフェンシートが、チューブの軸に平行に管を形成したものを言う。カーボンナノチューブは、さらに分類され、グラフェンシートが1枚の構造のものは単層カーボンナノチューブ(シングルウォールカーボンナノチューブ)と呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものは多層カーボンナノチューブ(マルチウォールカーボンナノチューブ)と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定される。

【0022】本発明において、主要な構成要素であるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わないが、多層カーボンナノチューブであることが好ましい。受光部を多層カーボンナノチューブとすることで、ハンドリングが容易になり、製造効率が向上するのに加え、各層が並列的な電気伝送路として機能するため、高速光パルス信号の変換効率が向上し、光電変換効率が向上する。

【0023】また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン(一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの)、カーボンナノコイル(全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの)、カーボンナノビーズ(中心にチューブを有

し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通した形状のもの)、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0024】さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレンまたは金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるビーボッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0025】以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その電気特性および高周波特性等から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

【0026】これらカーボンナノチューブの合成は、従来から公知のアーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法のいずれの方法によっても行うことができ、本発明においては制限されない。これらのうち、高純度なカーボンナノチューブが合成できるとの観点からは、磁場中でのアーク放電法が好ましい。

【0027】用いられるカーボンナノチューブの直径としては、0.3nm以上100nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、当該範囲を超えると、合成が困難であり、コストの点で好ましくない。カーボンナノチューブの直径のより好ましい上限としては、30nm以下である。

【0028】一方、一般的にカーボンナノチューブの直径の下限としては、その構造から見て、0.3nm程度であるが、あまりに細すぎると合成時の収率が低くなる点で好ましくない場合もあるため、1nm以上とすることがより好ましく、3nm以上とすることがさらに好ましい。

【0029】用いられるカーボンナノチューブの長さとしては、0.1μm以上100μm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの長さが、当該範囲を超えると、合成が困難、もしくは、合成に特殊な方法が必要となりコストの点で好ましくなく、当該範囲未満であると、図1に示す構成のように一対の電極を備える場合、電極に接続することが困難になる点で好ましくない。カーボンナノチューブの長さの上限としては、10μm以下であることがより好ましく、下限としては、1μm以上であることがより好ましい。

【0030】電極に接続されるカーボンナノチューブの本数は、図1および図2ではいずれも1本のものを例示

10

20

30

40

50

しており、勿論1本でも光電変換効果を発揮するが、複  
数本でも構わない。光電変換効率を高めるには、この本  
数は多い方が好ましい。

【0031】(半導体微粒子)光電変換効率をより向上  
させるには、前記カーボンナノチューブと電氣的に接触  
した状態で、受光体として半導体微粒子を配置すること  
が好ましい。半導体微粒子を配置することで、高速光パ  
ルスを直接、かつ高い効率で高周波もしくは電磁波に変  
換することができる。

【0032】当該半導体微粒子としては、特に制限され  
ないが、InAs、GaAs、InP、InSb、Ga  
N、InN、およびGaInNからなる群より選ばれる  
いずれか1の半導体微粒子を含むことが好ましく、なか  
でもInAsもしくはInSbの半導体微粒子が好まし  
い。

【0033】当該半導体微粒子の直径(球でない場合に  
は、球相当とした場合の直径)としては、0.1nm以  
上100nm以下の範囲が好ましく、2nm以上10n  
m以下の範囲がより好ましい。当該半導体微粒子と前記  
カーボンナノチューブとは、電氣的に接触した状態で、  
受光体として機能する。ここで電氣的に接触した状態と  
は、物理的に接触している場合は勿論のこと、物理的に  
は離間していても、電氣的に導通可能な程度に近接して  
いることを指す。

【0034】かかる半導体微粒子が配置される位置とし  
ては、一対の電極を有する場合、基板の表面(図1およ  
び図2に示すように、支持板10に分散除去層8が形成  
されている場合には、さらにその上層として。本発明に  
おいて、「基板の表面」といった場合に同様。)であっ  
て、前記一対の電極(6a、6b)の間とすることが好  
ましい。当該半導体微粒子と前記カーボンナノチューブ  
との位置関係としては、どちらが上下であっても構わな  
いし、双方とも基板の表面に位置していてもよい。すな  
わち、図1や図2の態様では、半導体微粒子4が支持板  
10(さらには分散除去層8)の表面に配され、その上  
にカーボンナノチューブが位置しているが、この関係に  
限定されるものではない。

【0035】配置される半導体微粒子の量としては、当  
該半導体微粒子からなる層(微粒子層)の厚さとして、  
0.1nm以上1μm以下の範囲が好ましく、1nm以  
上10nm以下の範囲がより好ましい。

【0036】(電極)本発明の光電変換素子について、  
前記受光体としてのカーボンナノチューブが受光した高  
速光パルス信号を高周波に変換させるには、図1に示す  
構成のように、カーボンナノチューブの両端ないしその  
周辺がそれぞれ接続する一対の電極が必要となる。当該  
電極を端子として、変換された高周波を外部回路に取り  
出すことができる。本発明の光電変換素子について、前  
記高速光パルス信号を電磁波に変換させる場合には、か  
かる一対の電極は必須ではないが、配されていて構わ

ない。一対の電極を配することにより、生じる電磁波を  
放射するいわゆるアンテナの機能の一部を当該一対の電  
極に担わせることができる。また、さらに電極に他の放  
射アンテナを取り付けてもよい。

【0037】本発明において電極は、導電性を有するも  
のであれば制限なく、従来公知の材料を問題なく使用す  
ることができるが、Au、Pt、Ag、Cu、Ta、N  
b、Tiからなる群より選ばれるいずれか1の材料を含  
むことが好ましい。これら材料は、単独のものであっても  
よいが、2以上の材料からなる合金や、これらの材料  
の1以上と他の金属との合金であっても好ましいもので  
ある。これら材料は、電導性が良好であり、加工性や安  
定性も高く、従来から電子デバイスの電極として用いら  
れている。また、電極を基板表面に形成する際に、電極  
と基板との接着を十分に確保できない場合には、電極と  
基板との間に接着層を設けることもできる。

【0038】図1に示されるように、基板12の表面に  
一対の電極6a、6bが設けられる場合、両者の間隙  
(電極間距離)としては、1nm以上100μm以下と  
することが好ましい。電極間距離が大きすぎると、それ  
を橋渡しし得る長さのカーボンナノチューブの調達が困  
難である点で好ましくない。一方、電極間距離が小さく  
すぎると、実質的に両電極が導通状態になってしまう場合  
があり、また、電極作製が極めて困難となり、コストの  
点で好ましくない。電極間距離の上限としては10μm  
以下とすることがより好ましく、電極間距離の下限とし  
ては10nm以上とすることがより好ましく、50nm  
以上とすることがさらに好ましい。本発明において電極  
の厚みとしては、特に制限はないが、10nm~100  
μmの範囲が適当であり、50nm~1μmの範囲がよ  
り好ましい。

【0039】なお、本発明において、電極は、図1に示  
されるように明確に電極として形成されていることは要  
求されない。例えば、プリント基板におけるプリント配  
線を一方もしくは双方の電極として、これにカーボンナ  
ノチューブを接続しても構わないし、その他リード線や  
フレーム等、あらゆるものにカーボンナノチューブを接  
続して、これらを電極と見立てることができる。

【0040】これら一対の電極には、前記カーボンナ  
ノチューブの両端ないしその周辺が、それぞれ接続されて  
いる。ここで「カーボンナノチューブの両端ないしその  
周辺」とは、カーボンナノチューブの両方の端部から、  
長手方向における中途までのいずれかの部位、を意味  
し、それが「接続している」とは、かかるいずれかの部  
位において、一部でも接続していれば足りることを意味  
し、かかる部位の全てが接続している必要はない。ま  
た、ここで言う「接続」とは、電氣的な接続を意味し、  
必ずしも物理的に接続されることを要求するものではな  
い。

【0041】なお、「長手方向における中途」の位置の

範囲については、特に制限はなく、例えばカーボンナノチューブの長手方向におけるほとんどの部位が一方の電極と接続していても（すなわち、「中途」の位置が、接続する側の端部よりも他方の端部からの方が近くても）、全体として、カーボンナノチューブにより一對の電極が橋渡しされていれば構わない。

【0042】前記カーボンナノチューブと、それが接続する電極との間の接続抵抗値としては、 $10\text{ M}\Omega$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ M}\Omega$ 以下であることがより好ましい。当該接続抵抗値が大きすぎると、導電性が不十分となるため好ましくない。なお、当該接続抵抗値は、小さければ小さいほど好ましいため、好適な下限値は存在しないが、カーボンナノチューブと電極の場合、一般的には $10\text{ k}\Omega$ 程度が限界である。

【0043】前記カーボンナノチューブと、それが接続する電極との成す角としては、 $10^\circ$ 以上であることが好ましく、 $30^\circ$ 以上であることがより好ましく、 $45^\circ$ 以上であることがさらに好ましく、垂直であることが最も好ましい。この成す角を垂直に近づけることは、カーボンナノチューブを2つの電極間に配する場合、当該2つの電極間の最短距離でカーボンナノチューブを橋渡しする状態となり、カーボンナノチューブの長さを短くすることができる点で好ましい。

【0044】ここで「成す角」とは、カーボンナノチューブと電極とが接続している箇所において、カーボンナノチューブと電極との間に形成される角のことを言う。直線状のカーボンナノチューブと矩形の電極とを想定して、成す角について説明すると、カーボンナノチューブの一方の端部において、その端部から長手方向の中途までが、電極の平面に直線状に当接し、電極の縁端から突出している場合には、前記電極の縁端と前記カーボンナノチューブとの間に形成される最小の角度のことを言う。

【0045】カーボンナノチューブが湾曲している場合や、カーボンナノピースのように直線状でないものを用いた場合等、明確な直線相互の関係として角度を求めることが困難な場合には、上記成す角は、カーボンナノチューブおよび電極の当接部と非当接部との境界において、必要に応じて接線を引いて求められる。

【0046】カーボンナノチューブと電極との接続は、図1のように両者が線で当接する場合には、特に固定しなくてもある程度の接着が期待できるが、より強固な接続を企図して、あるいは、両者の当接部が短い場合には、両者を何らかの方法で固定することが望ましい。具体的な固定方法としては、特に制限はないが、例えば、固定対象部位に電子線を照射することにより、アモルファスカーボンが照射部に堆積し、電極とカーボンナノチューブとを固定化する方法が挙げられる。また、カーボンナノチューブの製造時、電極を触媒として、これに直接カーボンナノチューブを成長させる、あるいは、電極

に触媒金属を固定し、これにカーボンナノチューブを成長させる、といった方法により、カーボンナノチューブの製造と共にカーボンナノチューブと電極とを固定化する方法も挙げられる。

【0047】（基板）本発明において、必要に応じて電極が形成される基板としては、特に制限はないが、変換対象となる高速光パルス信号を基板側から照射する場合には、当該高速光パルス信号の波長の光を透過する材質であることが要求される。また、少なくとも前記カーボンナノチューブが配される側の表面が、絶縁性であることが要求される。これら要件を満たす範囲内で、従来公知の電子基板をいずれも用いることができる。

【0048】前記カーボンナノチューブが配される側の表面の具体的な抵抗率としては、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。前記表面の抵抗率が $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、実質的に導電性に近くなり、例えば図1の場合、電極6a-6b間の絶縁が確保できなくなるため、好ましくない。一方、前記表面の抵抗率の上限に制限はないが、一般的には $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0049】また、信号光を基板側から入射させる場合、光の分散により遅延が生じてしまい、パルス信号などが崩れてしまう場合があるため、基板は分散除去層が形成されてなることが好ましい。

【0050】図1および図2の構成の光電変換素子を例に挙げて、好ましい基板の構成を説明する。図1および図2に示されるように、基板12は、少なくともカーボンナノチューブ2が配される部位に、分散除去層8が形成されてなる。

【0051】ここで、「カーボンナノチューブ2が配される部位」とは、図1のようにカーボンナノチューブ2が電極6a、6bに橋渡しされている場合には、基板12の表面において、電極6a、6bではなくカーボンナノチューブ2が、接触の有無は問わず上方（地球の重力に関係なく、基板12の表面を基準として相対的に上方。以下同様。）に位置している部位をいう。図2のように電極を有しない場合にも、基板12の表面において、カーボンナノチューブ2が、接触の有無は問わず上方に位置している部位をいう。以上の解釈においては、半導体微粒子4の存在は考慮しない。

【0052】支持板10は、本例ではSドーピングInP基板を用いているが、これに限定されるものではない。支持板の厚みとしては、形状保持性が十分となるように、用いる材料により適宜調整すればよく、通常は、一般の電気配線基板と同様の範囲から適宜選択される。

【0053】分散除去層8の材料は、本例ではInP（アンドープ）を用いているが、これに限定されるものではない。分散除去層8の材料としては、光の分散を除去する機能を有する材料であればよく、支持板10との



密着性が確保しやすいものが好ましい。光の分散を除去する機能を有する材料としては、半導体超格子層が好ましいものとして例示される。

【0054】半導体超格子層を形成する材料としては、Ga、As、InおよびPよりなる群から選ばれる2以上の元素からなるものが好ましく、本例のようにInPが特に好ましい。これら材料は、アンドープの状態で用いられる。なお、このように基板12の最表面に分散除去層8を形成することで、支持板10の導電性の有無にかかわらず、基板12に電氣的絶縁性を付与することができる。

【0055】前記分散除去層の厚さとしては、100nm以上10μm以下であることが好ましく、500nm以上2μm以下であることがより好ましい。前記分散除去層が薄すぎると、分散除去効果が薄れ、逆に厚すぎると、光の散乱や吸収が大きくなるので、それぞれ好ましくない。

【0056】(保護層)前記カーボンナノチューブの少なくとも一部は、保護層により覆われていることが望ましい。図3は、図1に示される本発明の光電変換素子に保護層を形成した状態を示す断面図である。図3においては、カーボンナノチューブ2全体を覆い、かつ電極6a、6bの表面にまで及ぶように、保護層14が形成されている。また、図4は、図2に示される本発明の光電変換素子に保護層を形成した状態を示す断面図である。図4においても、カーボンナノチューブ2全体を覆うように、保護層14が形成されている。

【0057】この保護層14としては、誘電体であることが好ましい。保護層として好ましい誘電体としては、外気遮断機能あるいは機械的保護機能の観点から、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化チタン、酸化ニオブ、ニオブ酸リチウム、チタン酸ストロンチウム、ダイヤモンド等の無機物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、アミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリスチレン等の各種樹脂を挙げることができる。

【0058】保護層は、図3および図4に示す保護層14のように、カーボンナノチューブ2全体を覆うように形成されることが好ましいが、カーボンナノチューブの少なくとも一部が覆われていれば構わない。一部さえ覆われていれば、当該覆われた部分について、外気の遮断あるいは機械的な保護が期待できる。なお、外気の遮断について、完全密閉であることは要求されないが、勿論完全密閉であることが好ましい。保護層の厚みとしては、その材料の選択により異なり一概には言えないが、概して100nm〜0.1mmの範囲とすることが好ましい。

【0059】<本発明の光電変換素子の作製>以上説明した本発明の光電変換素子の作製方法は、特に限定され

ない。分散除去層が形成された基板表面に、カーボンナノチューブの他、一対の電極および半導体微粒子を配する具体例を以下に列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】適当な支持板の表面に分散除去層を形成する方法としては、半導体超格子層を形成するためには、有機気相法やハロゲン化学気相成長法を採用してエピタキシャル成長させることができる。基板の表面に電極を形成する方法としては、マスク蒸着法が簡便であるが、より精密に形成したいとき、特に一対の電極を形成する場合、両電極の間隙をより狭いギャップとしたいときには、電子線リソグラフィ法によることが望ましい。

【0061】形成した1つの電極あるいは一対の電極間に、半導体微粒子の層を形成するには、各種蒸着法が挙げられる。具体的には、分子線ビーム蒸着法が、微粒子の粒径や微粒子層の膜厚の制御の点で好ましい。

【0062】形成した1つの電極あるいは一対の電極間に、受光体として機能させるカーボンナノチューブを配置させるには、走査電子顕微鏡(SEM)等の顕微鏡で見ながら、マニピュレータを用いてカーボンナノチューブを直接並べる方法や、カーボンナノチューブを適当な分散媒に分散させ、その分散液を一対の電極間に滴下し乾燥する方法等が挙げられる。特に、一対の電極間にカーボンナノチューブを高配向させたい場合には、前記分散液を一対の電極間に滴下させた後、当該一対の電極間に電場を与えて配列させる方法が挙げられる。当該配列させる方法について、図5を用いて説明する。

【0063】図5は、一対の電極間に電場を与えてカーボンナノチューブを配列させる方法を説明するための模式平面図であり、(a)〜(c)の順に時系列で示している。まず、カーボンナノチューブを適当な分散媒に分散させて分散液を調製する。使用可能な分散媒に特に制限はないが、例えばイソプロピルアルコールやジメチルホルムアミド等が好ましいものとして例示可能である。得られた分散液を、図5(a)に示すように電極16a、16b間に滴下して、分散液18を両電極間に橋渡しさせた状態とする。

【0064】次に、図5(b)に示すように、電極16a、16b間に高周波装置RFにより高周波を印加しつつ、分散液18中の分散媒を揮発させて、カーボンナノチューブ2を電極16a、16b間で配列させる。すると、図5(c)に示すように、カーボンナノチューブは電極16a、16bに対して直交する方向に整列する。このとき印加する高周波の波長としては、50MHz程度である。さらに、図5(c)に示すように、電極16a、16b間に直流電源装置DCにより2〜5V程度の直流電圧を印加することで、カーボンナノチューブ2のうち、金属性のものを焼き切り、半導体性の物のみを残す。

【0065】以上のようにして、電極16a、16b間

に、カーボンナノチューブを配列させることができる。当該方法については、“Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown” Science, vol. 292, p. 706~709, (2001年)に詳細が記されており、当該方法をそのまま適用することができる。

【0066】＜本発明の光電変換素子の用途＞以上説明した本発明の光電変換素子は、高速光パルスや高周波もしくは電磁波に変換する素子として、光信号処理、光通信、高周波信号処理、あるいは高周波信号通信において、用いることができる。したがって、例えば光ファイバーにより得られる高速光パルス信号から、必要に応じて増幅した上で、本発明の光電変換素子により直接、高周波あるいは電磁波による各種検出装置で検出して、利用することができる。

【0067】本発明においては、変換対象となる高速光パルスの周波数としては、1MHz以上10THz以下の範囲のものが対象となり、特に100MHz以上1THz以下の範囲のものについて好適に光電変換することができる。また、本発明においては、変換対象となる高速光パルスの波長が、1μm以上2μm以下の範囲のものが対象となり、特に0.4μm以上1.8μm以下の範囲のものについて好適に光電変換することができる。

【0068】本発明の光電変換素子は、それにより変換された高周波を電気信号に変換する高周波検出器を備える光電変換装置に適用することで、本発明の光電変換装置とすることができる。このとき用いることができる高周波検出器としては、光電変換後の高周波を検地しうるものであれば特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。

【0069】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

（実施例1）本実施例では、カーボンナノチューブの本数が複数であることを除き、図1に示す構造と同様の光電変換素子を作製した。

【0070】まず、サイズ20mm×20mmで厚さ500μmのSドーピング型InP基板（(100)面）をアルゴンビームスパッタリング法で約30nm程度スパッタエッチングした。その後、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1:1（質量比）溶液で約80秒間（温度25℃に保持）化学エッチングを行い、超純水で洗浄後、イソプロピルアルコール乾燥を行い、支持板10とした。次いで、ハロゲン化学気相成長法で、アンダーブInP層（厚さ約1μm）をエピタキシャル成長させて、分散除去層8を形成した。分散除去層8の上に、フォトレジストとマスクアライナー露光装置で平行電極用パターン

（サイズ500μm×200μm）を形成させ、電子ビーム蒸着法でAuを100nmの厚さで堆積させ、電極6a、6bを形成した。電極6a、6bの電極間距離は3μmとした。さらに、分子線ビーム蒸着法で電極6a、6b間に、直径約20nmのInAs微粒子（半導体微粒子4）からなる層（厚さ100nm）を形成させた。

【0071】次に、アーク放電法で作製した平均直径約3nmの単層カーボンナノチューブの複数本を、電極6a、6b間に橋渡しする状態で接続した。このとき、高い配向性を得るために、カーボンナノチューブをイソプロピルアルコール水溶液（イソプロピルアルコール：水=10:1（質量比））に濃度10mg/lで分散させ分散液を調製し、この分散液を電極6a、6b間に1滴、滴下し、50MHzの高周波（peak to peak電圧150V）を印加した。カーボンナノチューブを電極に接続した状態の走査電子顕微鏡（SEM）像（倍率約30000倍）を図6に示す。以上のようにして、本実施例の光電変換素子を得た。

【0072】得られた本実施例の光電変換素子を図7に示す光学系および測定系の中に組み込み、光電変換特性を測定した。図7において、Mはミラー、HMはハーフミラー、AOは音響光変調器を表し、X1が本実施例の光電変換素子である。レーザー光源から発せられた超高速パルス光は、時間遅延系でパルス幅が調節された上で、光電変換素子X1の基板側から、ほぼ全反射する角度で照射される。また、前記超高速パルス光は、その一部がハーフミラーHMを透過して音響光変調器を経由して検出器に供されるようになっており、これにより超高速パルス光の検出タイミングを調整する構成となっている。レーザー光源には、ファイバーレーザー（IMRA社、Femtolight、出力30mW）を用い、ここから発せられる前記超高速パルス光は、波長λ=1532nm、パルス幅0.55psのものとした。

【0073】このとき、発生した電磁波を検出器で検出し、これをロックインアンプで測定した電流値（イベント信号）と、時間との関係を示すグラフを図8に示す。図8のグラフにおいて、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。なお、図8のグラフにおいて、折れ線Yは照射された超高速パルス光のパルスを模式的に示すものであり、縦軸の電流値との相関はない。

【0074】図8のグラフから、光パルスに応じた高周波信号のイベントが検出されており、サブピコ秒の光パルス信号が高周波信号に、良好なSN比で変換されていることがわかる。

【0075】（実施例2）本実施例では、各要素の材質等が異なることを除き、実施例1と同様の構造の光電変換素子を作製した。ただし、支持板（石英基板）表面に形成される層は、分散除去層ではなく、誘電体層として

の窒化シリコン層である。また、窒化シリコン層表面に金電極を直接形成しようとすると、接着性が十分でないため、Ti層を接着層として間に挟んだ。

【0076】まず、サイズ10mm×10mmで厚さ500μmの石英基板の片面に、窒化シリコン層（厚さ200nm）をプラズマ化学気相成長法で成長させて、最表面層を形成した。次いで、Ti層を接着層とする一対のAu電極（Ti/Au電極、Ti層の厚さ100nm、金層の厚さ300nm）を形成した。一対のTi/Au電極の形成は、実施例1と同様に電子ビーム蒸着法で行った。電極サイズは500μm×200μm、電極間距離は3μmとした。さらに一対の電極間に、実施例1と同様にして、直径約20nmのInAs微粒子（半導体微粒子4）からなる層（厚さ100nm）を形成させた。次に、実施例1と同様にして、単層カーボンナノチューブの複数本を、一対の電極間に橋渡しする状態で接続した。以上のようにして、本実施例の光電変換素子を得た。

【0077】得られた本実施例の光電変換素子を図9に示す光学系および測定系の中に組み込み、光電変換特性を測定した。図9における各符号は図7と同様であり、X2が本実施例の光電変換素子である。レーザー光源から発せられた超高速パルス光は、時間遅延系でパルス幅が調節され、音響光変調器を経由した上で、光電変換素子X2の基板側から、ほぼ全反射する角度で照射される。音響光変調器の経路により、超高速パルス光の検出タイミングを調整する構成となっている。レーザー光源には、ファイバーレーザー（IMRA社、FemtoLight、出力30mW）を用い、ここから発せられる前記超高速パルス光は、波長λ=1532nm、パルス幅0.55psのものとした。

【0078】このとき、発生した電磁波を検出器で検出し、これをロックインアンプで測定した電流値（イベント信号）と、時間との関係を示すグラフを図10に示す。図10のグラフにおいて、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【0079】図10のグラフから、光パルスに応じた高周波信号のイベントが検出されており、サブピコ秒の光パルス信号が高周波信号に、良好なSN比で変換されていることがわかる。

【0080】（比較例1）本比較例では、カーボンナノチューブを配置せず、受光体としてInAs微粒子のみを用いたこと以外は、実施例1と同様の構造の光電変換素子を作製した。すなわち、実施例1と同様にして、アンドープInP層（厚さ約1μm）をエピタキシャル成長させたSドープn型InP基板（（100）面）上に、一対のAu電極を100nmの厚さで堆積させ、さらに、分子線ビーム蒸着法で一対のAu電極間にInAs微粒子（直径約20nm）層を形成させて、本比較例

の光電変換素子を得た。

【0081】得られた本比較例の光電変換素子を実施例1と同様の光学系および測定系の中に組み込み、光電変換特性を測定した。ただし、波長λは1560nmとし、光電変換素子のAu電極間に放射アンテナを装着し、発生する電磁波を直径50cmのバラボラアンテナで計測した。測定された電流値（イベント信号）と、時間との関係を示すグラフを図11に示す。図11のグラフにおいて、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【0082】図11のグラフから、光パルスに応じた高周波信号のイベントが検出されており、サブピコ秒の光パルス信号が高周波信号に変換されているが、信号のSN比が悪いことがわかる。

【0083】（実施例3）本実施例では、電極間にInAs微粒子層を形成せず、受光体としてカーボンナノチューブのみを用いたこと以外は、実施例2と同様の構造の光電変換素子を作製した。すなわち、実施例2と同様にして、石英基板上に窒化シリコン層（厚さ200nm）をプラズマ化学気相成長法で成長させ、電子ビーム蒸着法でTi/Au電極を形成し、さらに、この電極間にアーク放電法で作製した直径約3nmの単層カーボンナノチューブの複数本を一対の電極間に橋渡しする状態で接続した。以上のようにして、本実施例の光電変換素子を得た。

【0084】得られた本実施例の光電変換素子を実施例1と同様の光学系および測定系の中に組み込み、光電変換特性を測定した。ただし、光電変換素子のAu電極間に放射アンテナを装着し、発生する電磁波を直径50cmのバラボラアンテナで計測した。測定された電流値（イベント信号）と、時間との関係を示すグラフを図12に示す。図12のグラフにおいて、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【0085】図12のグラフから、光パルスに応じた高周波信号のイベントが検出されており、サブピコ秒の光パルス信号が高周波信号に変換されているが、信号のSN比が、実施例1や2の光電変換素子に比べると悪く、比較例1に比べると良好であることがわかる。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、通信帯の高速光パルス信号を高周波もしくは電磁波の信号に、良好なSN比で直接変換し得る光電変換素子および光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図である。

【図2】 本発明の光電変換素子の他の一例を示す模式断面図である。

【図3】 図1の光電変換素子に保護層を形成した状態

10

20

30

40

50

を示す断面図である。

【図4】 図2の光電変換素子に保護層を形成した状態を示す断面図である。

【図5】 一对の電極間に電場を与えてカーボンナノチューブを配列させる方法を説明するための模式平面図である。

【図6】 実施例1の光電変換素子のSEM写真像（倍率約30000倍）である。

【図7】 実施例1の光電変換素子の光電変換特性を測定するための光学系および測定系の概略を示す模式構成図である。

【図8】 実施例1の光電変換素子について、光電変換特性を測定した結果を示すグラフであり、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【図9】 実施例2の光電変換素子の光電変換特性を測定するための光学系および測定系の概略を示す模式構成図である。

【図10】 実施例2の光電変換素子について、光電変換特性を測定した結果を示すグラフであり、横軸は時間\*20

\*を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【図11】 比較例1の光電変換素子について、光電変換特性を測定した結果を示すグラフであり、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【図12】 実施例3の光電変換素子について、光電変換特性を測定した結果を示すグラフであり、横軸は時間を、縦軸は、測定系で測定された電流値（任意単位）を、それぞれ示すものである。

【符号の説明】

2 カーボンナノチューブ

4 半導体微粒子

6a、6b、16a、16b 電極

8 分散除去層

10 支持板

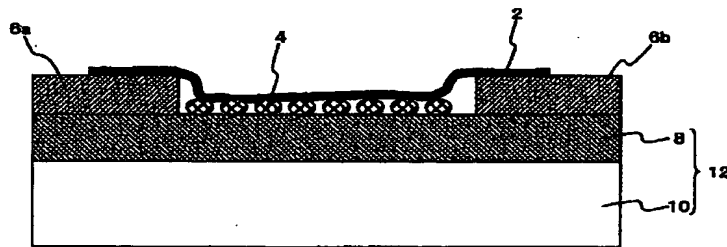
12 基板

14 保護層

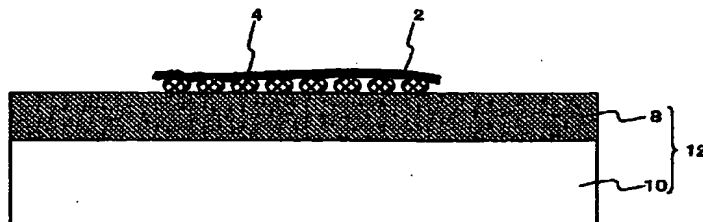
18 分散液

X1、X2 光電変換素子

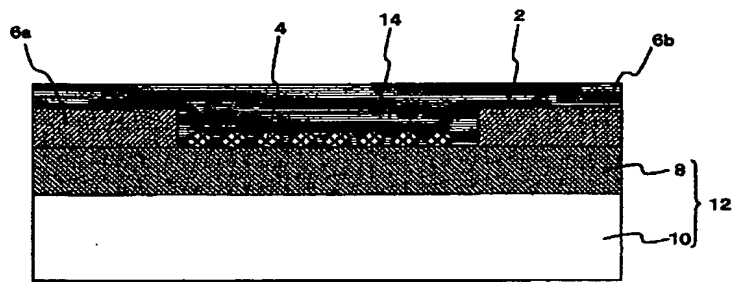
【図1】



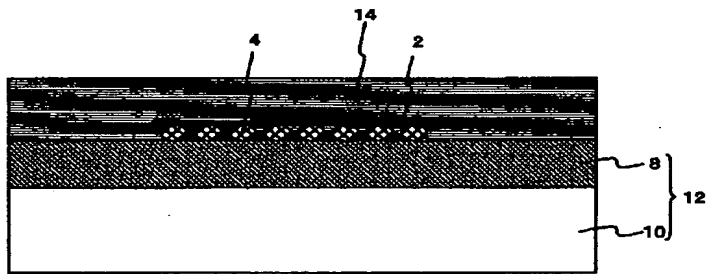
【図2】



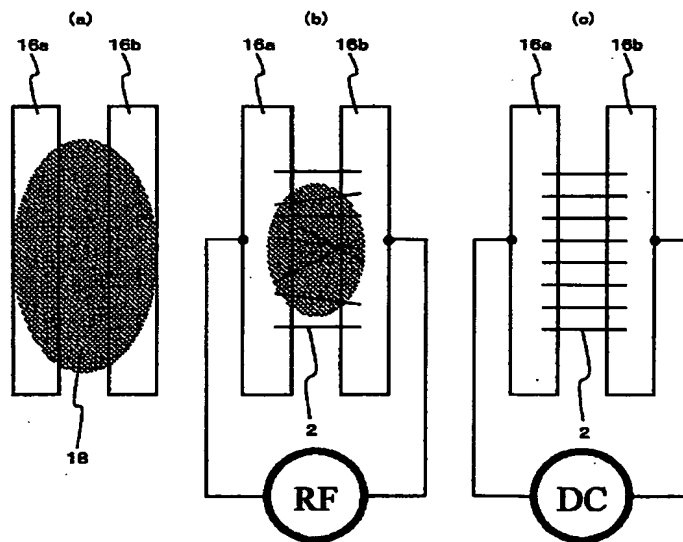
【図3】



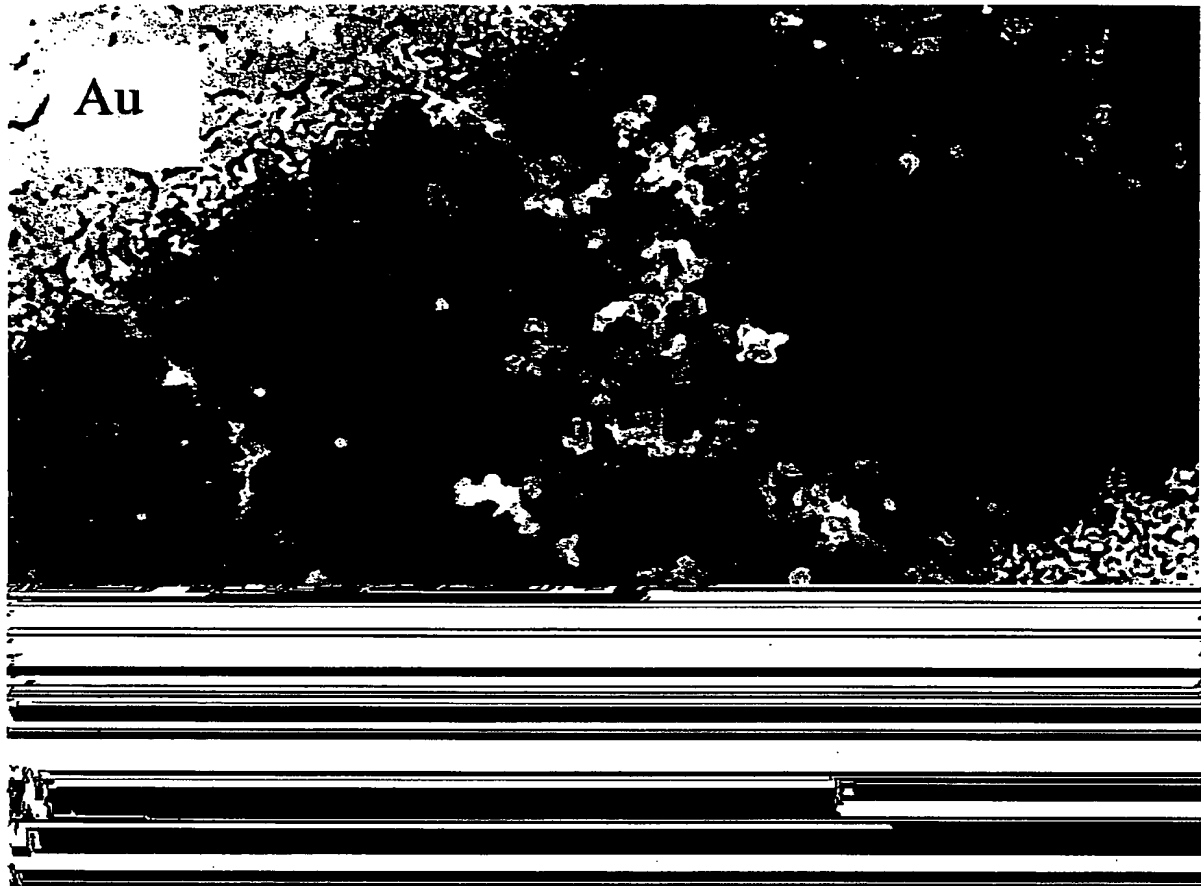
【図4】



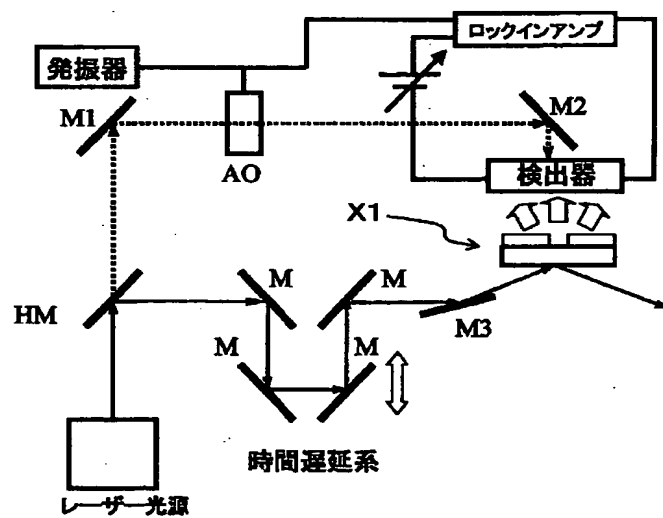
【図5】



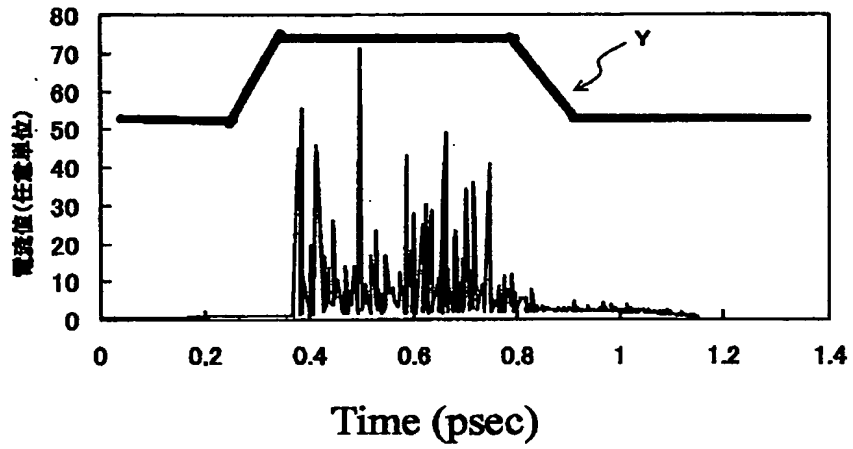
【図6】



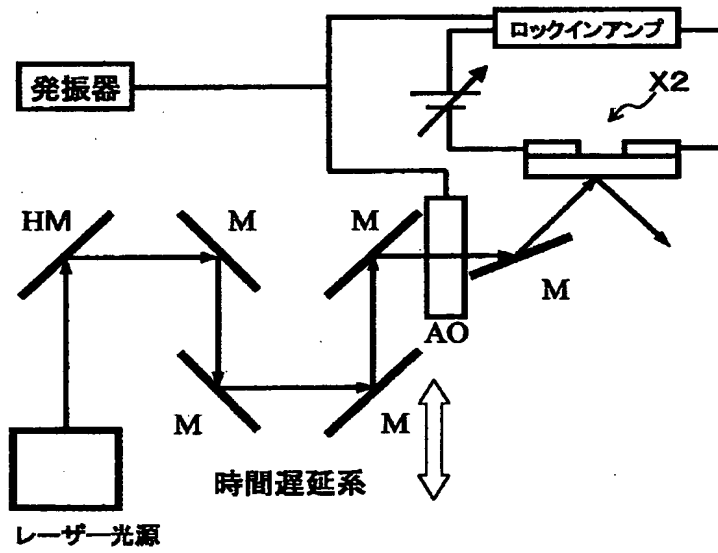
【図7】



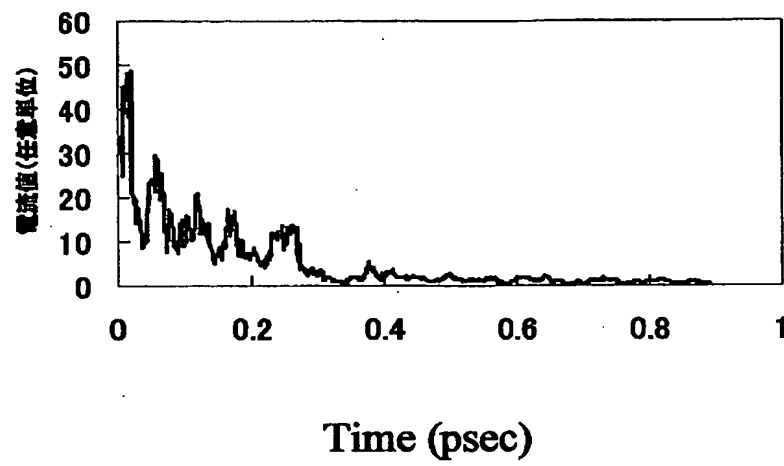
【图8】



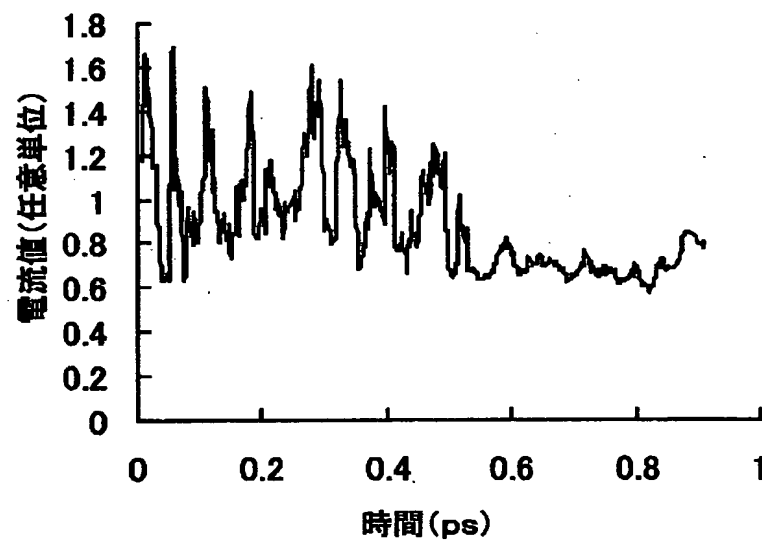
【圖9】



【図10】

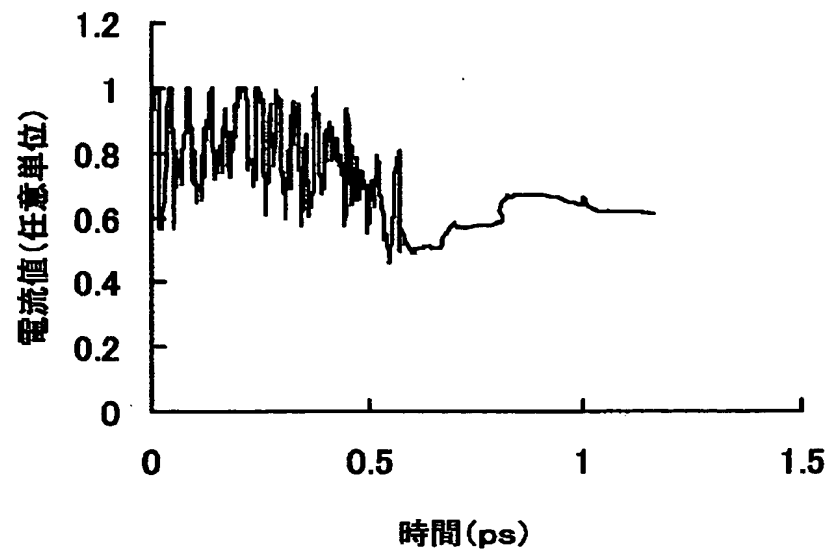


【図11】





【図12】



---

フロントページの続き

(72)発明者 真鍋 力  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 清水 正昭  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内  
F ターム(参考) 5F088 AA11 AB01 AB07 BA02 BB01  
DA05 FA05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**